



特許願

(2,00049-1)

昭和47年6月20日

特許庁長官 井土武久 殿

1. 発明の名称 酸化カドミウムを含まない光学ガラス
2. 発明者 大阪市南区塙町通2丁目1番地豊田ビル内
住所(現所) ミノルタカメラ株式会社内
氏名(姓) 田中一通
3. 特許出願人 山下健

大阪市南区塙町通2丁目1番地豊田ビル内
住所(現所) (607) ミノルタカメラ株式会社
氏名(姓) 田中一通
(田中) 代表者 田中一通

4. 代理人 甲102

住所(現所) 東京都千代田区麹町3丁目3番地
氏名(名前) (4549) 弁理士 速山光正
TEL (262) 0545

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 方式 通
- (2) 図面 方式 通
- (3) 願書副本 1通
- (4) (委任状 1通)

47 061024



明細書

1. 発明の名称

酸化カドミウムを含まない光学ガラス

2. 特許請求の範囲

重量百分率において5%以下を TiO_2 に置換することができる無水硫酸20%乃至35%と、酸化ランタン15%乃至30%と、周期律表のⅢ族酸化物として酸化亜鉛5%乃至40%と、 B_2O_3 3%乃至25%との酸化カドミウムを含有しない4成分系に ZrO_2 を5%乃至10%を添加したことを特徴とし、必要に応じ、10%以下の TiO_2 、7%以下の WO_3 、1.0%以下の PbO 、5%以下の TaO_2 の1種又は数種を添加する光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は屈折率 n_d が1.75~1.91、アングレム Δ が30~48の光学屈折率を有する酸化カドミウムを含まない光学ガラスに関するものである。一般にランタンクラウン、ランタンフリントと

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49 21408

⑬公開日 昭49.(1974)2.25

⑭特願昭 47-61022

⑮出願日 昭47.(1972)6.20

審査請求 未請求 (全3頁)

府内整理番号

⑯日本分類

681641

21A22

呼ばれる高屈折率、低分散のガラスを得ようとする場合、 B_2O_3 - La_2O_3 系に周期律表のⅢ族酸化物を加えたガラスを基礎として作成するのが最も失透に対して安定であり、多量生産に適している。この中でも比較的屈折率の低いガラスを得るためにには上記の成分にⅢ族酸化物である BaO - CaO 等を加え屈折率の高いガラスを得るためににはⅣ族酸化物である CaO を加えた系のガラス組成がよく用いられている。これは CaO が BaO - CaO に比べて高屈折率成分であるばかりでなく、屈折率を低くする性質を持つ成分である B_2O_3 の含有量を少くしても安定したガラスがえられるためである。

例えば特許出願公告昭38-10168号には B_2O_3 - La_2O_3 - CaO の3成分系に TiO_2 又は Na_2O を加えて B_2O_3 量を20%まで減少させ、 $n_d=1.87$ という屈折率の高いガラスを得ることが記載されており、これが失透に対しても極めて安定である旨述べられている。

しかし CdO は人体に対して極めて有害で熔融作業や加工作業の際非常な注意が必要であるという欠点を有する。

上記の光学恒数の範囲内でしかも CdO を含まないガラスも又公知である。例えば特許出願公告昭36-2936号は B_2O_3 - La_2O_3 - Ta_2O_5 - ZrO_2 系で高屈折率のガラスを作成している。しかしこのガラスはⅢ族酸化物を含有していないため揮発による誤理の発生が著しく又失透に対して不安定であるため良好な光学ガラスにはなり得ない。

本発明者は酸化カドミウムを全く含まず、その他のⅢ族酸化物を比較的多く含んだ多量生産可能な高屈折率ガラスの組成について種々研究した結果 B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 系ですぐれたガラスが得られることを知つた。

ZnO は CdO と同じⅢ族酸化物であるため B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO の3成分の場合 B_2O_3 の比較的少ない成分比のところで、ガラス化するものであるけれども、 B_2O_3 量が30%以下では失透に対して

不安定で、しかも ZnO は CdO 程屈折率を上昇させる成分でないため、この3成分で CdO 1.75以上の安定したガラスを作ることとは困難であることが判つた。しかしこの3成分に Nb_2O_5 を導入すると、 B_2O_3 含有量が20%まで少くなつても失透に対して安定となり、又 Nb_2O_5 は CdO よりも屈折率を高くする成分として働くため、

B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 の4成分系で B_2O_3 - La_2O_3 - CdO の3成分系よりもはるかに高い屈折率を有するガラスを得ることができた。そしてこの4成分系に ZrO_2 を数多く加えるとさらに失透に対して安定となり充分実用化が可能なことを見い出した。

この発明によるガラスの組成を重量百分率で示すと次の如くなる

B_2O_3	20%乃至35%
(このうち5%以下を SiO_2 に置換し得る)	
La_2O_3	15%乃至50%
ZnO	5%乃至40%

Nb_2O_5	3%乃至25%
ZrO_2	1%乃至10%
に対し、必须に応じ10%以下の Ta_2O_5	
7%以下の WO_3	
10%以下の PbO	
5%以下の TiO_2	

を添加するものである。

この発明によるガラス組成において各成分を上記の範囲限定した理由は次の通りである。

B_2O_3 はこれが20%以下となると失透傾向が増し、35%以上となると屈折率が低下し本発明の目的に対し不適当のものとなる。又失透防止、耐風化性向上のためには5%までの B_2O_3 を SiO_2 で置換することもできる。

La_2O_3 は目的とする光学恒数をうるには、必然の成分であるが、これが15%以下では目的とする光学的性能が得られず、50%以上となると失透傾向が増大するものである。 ZnO は失透防止成分として作用し、又揮発による誤理の発生を少なくす

る特性を有するがこれが5%以下ではその効果が殆んど現われずまた40%以上となると屈折率が低下し目的が達成できなくなる。 Nb_2O_5 はこれを3%以上加えることにより B_2O_3 含有量の少ない範囲で失透に対して安定となるが25%以上となると逆に失透傾向が再び増大する。

ZrO_2 は特に La_2O_3 含有量の多い範囲で防失透剤として作用するが、効果を示す範囲は1~10%である。10%までの Ta_2O_5 の導入は失透防止に対して効果的に作用することがある。 PbO 、 WO_3 又は TiO_2 はアシベ数の小さいガラスを得るのに効果的である。しかし PbO は10%以上になると失透傾向が増し、 WO_3 は7%以上になると着色が著しく、 TiO_2 は5%以上になると着色が著しくなり、光学ガラスとして使用できなくなる。

上記組成範囲の本発明の光学ガラスの原料は B_2O_3 は融融を用いました La_2O_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 および TiO_2 はそれぞれその酸化物をまた PbO

は鉛丹を使用し、この混合物を過剰のようなく白金容器内で、 $300\text{~}350^\circ\text{C}$ で熔融、滑り搅拌を行い適当な温度に予熱した鉄型に注入し放冷することによって製造できる。このようにしてできたガラスは無色で透明度が高く、しかも化学耐久性がすぐれている。

本発明に係わる光学ガラスの組成例とその屈折率 n_d 、並びにアスペクト λ を示すと下表の如くなる。

組成例	1	2	3	4	5	6
B ₁₀ ₂	3.0	2.0			2.0	
B ₂ ₀ ₃	20.0	28.0	25.0	32.0	30.0	32.0
ZnO	27.0	22.0	5.0	5.0	40.0	25.0
La ₂ ₀ ₃	25.0	34.0	45.0	48.0	15.0	23.0
Na ₂ ₀ ₅	20.0	8.0	10.0	5.0	5.0	6.0
ZrO ₂	3.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Ta ₂ ₀ ₅			5.0	5.0	7.0	
WO ₃					5.0	5.0
PbO					5.0	5.0
TiO ₂					3.0	
n_d	1.82407	1.78828	1.83455	1.78352	1.75322	1.76912
λ	35.89	42.95	44.13	45.70	43.02	43.53

特明昭49-21408 (3)

組成例	7	8	9	10	11	12
B ₁₀ ₂		2.0		3.0	3.0	2.0
B ₂ ₀ ₃	20.0	21.0	22.5	27.0	27.0	18.0
ZnO	20.0	15.0	15.0	30.0	30.0	16.0
La ₂ ₀ ₃	30.0	30.0	37.5	20.0	20.0	30.0
Na ₂ ₀ ₅	20.0	15.0	15.0	10.0	10.0	20.0
ZrO ₂	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Ta ₂ ₀ ₅	5.0					5.0
WO ₃			5.0	5.0		
PbO			5.0	5.0		
TiO ₂			3.0		5.0	4.0
n_d	1.82407	1.78828	1.83455	1.78352	1.75322	1.76912
λ	35.89	42.95	44.13	45.70	43.02	43.53

以上

出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 通山元正

住 所 変 更 届

昭和48年4月13日

特許庁長官 三宅幸夫殿

1. 事件の表示 昭和47年特許第61022号

2. 明の名称

酸化カドミウムを含むガラス

3. 住所を変更した者

事件との関係 出願人

旧住所 大阪市南区塙町通4丁目18番地 黒田ビル内

郵便番号 541

新住所 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪國際ビル

名称 (607) ミノルタカメラ株式会社

代表者 田嶋二雄

THIS PAGE BLANK (USPTO)